

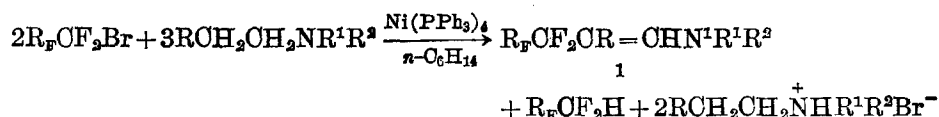
镍催化多氟烷基溴化物与叔胺的反应研究

周其林 黄耀曾*

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

我们曾报道 Ni 组金属配合物催化的氟烷基碘化物与叔胺反应生成氟烷基烯胺新反应^[1-3]。本文将讨论氟烷基溴化物与叔胺在 Ni 催化剂存在下的反应。

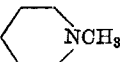
同碘化物一样, 溴化物与叔胺在零价 Ni 配合物存在, 室温下能生成氟烷基烯胺(1)。结果见表 1。



用 $Pd(PPh_3)_4$ 也起催化反应, 但要求较高的反应温度(60°C), 且烯胺产物的得率低(10—30%)。Pt(PPh_3)₄ 作为催化剂时与 $N(CH_2CH_3)_3$ 反应仅得到 12% 的烯胺产物。三个金属的催化活性顺序为 $Ni > Pd > Pt$, 这与碘化物反应中的现象是一致的。所不同的是在 Pd、Pt 催化剂时溴化物的反应活性要比碘化物差得多。

我们已经证明氟烷基碘化物同叔胺的反应是 M(0) 通过电子转移而引发的一个自由基反应过程, 并且提出了一个可能机理^[3]。根据氟烷基溴化物与碘化物的化学性质相似性以及我们观察到的相同反应现象, 我们认为溴化物与碘化物是按同一机理进行反应的。

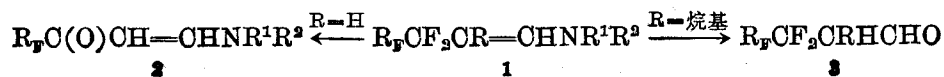
表 1 Ni 催化氟烷基溴化物与叔胺的反应⁽¹⁾及反应产物的水解⁽²⁾

编 号	RCH ₂ CH ₂ N ⁺ R ¹ R ²			R _F	1 得 率 ⁽³⁾ (%)	1 水解产物得率 ⁽⁴⁾ (%)	
	R	R ¹	R ²				
a	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl(CF ₂) ₃	1a (45)	2a	(91)
b	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl(CF ₂) ₅	1b (48)	2b	(98)
c	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl(CF ₂) ₇	1c (49)	2c	(90)
d	CH ₃	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	Cl(CF ₂) ₅	1d (44)	3d	(65)
e	CH ₃	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	Cl(CF ₂) ₇	1e (48)	3e	(73)
f	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	Cl(CF ₂) ₅	1f (28)	3f	(80)
g	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₄ H ₉	Cl(CF ₂) ₇	1g (33)	3g	(69)
h	H	C ₂ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	Cl(CF ₂) ₅	1h (37.5)	2h	(78)
i	H	C ₂ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	Cl(CF ₂) ₇	1i (35)	2i	(70)
j	 NCH ₃			Cl(CF ₂) ₅	1j (27)	2j	(92)
k				Cl(CF ₂) ₇	1k (28)	2k	(88)

(1) 反应条件: $Ni(1-PPh_3)_4$ 5% 摩尔, r. t./2h, R_FCF_2Br 完全转化。(2) 水解条件: 2MHCl, 40°C/1h。(3) ¹⁰P NMR 产率(按 R_FCH_2Br 计算)。(4) 分离得率, 按 1 计算。

氟烷基烯胺 1 水解可以生成烯胺酮 2 或醛 3, 结果亦见表 1, 水解的机理见文献[2, 3]。由表中的数据可以看出这类化合物非常容易水解, 产率也很好, 因此氟烷基溴化物与叔胺的反应为合成氟烷基烯胺、烯胺酮以及醛提供了一个简捷的方法。

1987 年 5 月 19 日收到。



实 验

催化剂 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ 按文献[4]方法合成。对称叔胺为市售,其它的叔胺按 Eschweiler-Clarke 胺甲基化方法合成,所有的胺在使用前都预先加金属钠重蒸馏。溶剂经标准方法处理。所有操作均在氮气气氛下进行。核磁共振分析用 EM-360A 仪器,红外光谱测定用 IR-440 仪器,质谱分析用 MS-4021 仪器。

多氟烷基溴化物的合成 在石英反应器中放入 1:1.5 摩尔比的 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 和 Br_2 , 装上冷凝管,在 150 W 的高压汞灯照射下搅拌 50 h, 将反应液用稀 NaOH 水溶液洗涤, Na_2SO_4 干燥后蒸馏得到 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{Br}$ (得率 98%, b. p. 76°C)。同样方法可得 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{Br}$ (得率 95%, b. p. $68^\circ\text{C}/90\text{mmHg}$) 和 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{Br}$ (得率 96%, b. p. $86^\circ\text{C}/40\text{mmHg}$)。

2-甲基-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十六氟-10-氯-癸醛(3e) 在 5 mL 正己烷中加入 515 mg (1 mmole) $\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{Br}$ 、286 mg (2 mmol) $\text{N}(\text{Pr}-n)_3$ 、55 mg (0.05 mmol) $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, 室温搅拌 2 h。 ^{19}F NMR 表明溴化物已完全转化, **1e** 得率 48%。滤去反应液中的固体,抽去溶剂,得到的浅黄色液体用 2 M HCl 水解 ($40^\circ\text{C}/1\text{h}$), 然后用乙醚萃取, Na_2CO_3 水溶液及水洗涤, Na_2SO_4 干燥, 萃取液除去溶剂后经硅胶柱层析(石油醚-乙酸乙酯淋洗), 得到白色固体 **3e** 172 mg (73%), m. p. $40-42^\circ\text{C}$, $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{ClF}_{16}\text{O}$ (计算值: C, 26.83; H, 1.02; Cl, 7.11; F, 61.79。实测值: C, 26.68; H, 0.99; Cl, 7.07; F, 61.77)。 ν_{\max} : 1735(s, C=O), 1100—1300(vs, C—F) cm^{-1} 。 δ_{H} : 9.75(1H, s, CHO), 3.55—2.60(1H, m, CH), 1.35(3H, d, $J=6.3\text{Hz}$, CH_3) ppm。 δ_{F} (CFCl_3 外标, 高场为正): 66.6(2F, t, $J=12\text{Hz}$, CF_2Cl), 113(2F, m, 3-F), 118.4(2F, m, 9-F), 119.4(10F, m, 4-F, 5-F, 6-F, 7-F, 8-F) ppm。 m/z : 494(1.31%), 493(21.50), 491(1.13), 109(100), 85(20.39)。

2-(ω -氯-十氟- n -己酰基)乙烯基乙基环己基胺(2h) m. p. $59-61^\circ\text{C}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClF}_{10}\text{ON}$ (计算值: C, 41.29; H, 3.87; N, 3.01; Cl, 7.63; F, 40.86。实测值: C, 41.02; H, 3.94; N, 3.02; Cl, 7.38; F, 41.02)。 ν_{\max} : 1655(s, C=O), 1575(vs, C=O), 1100—1300(vs, C—F) cm^{-1} 。 δ_{H} : 7.82(1H, d, $J=12.0\text{Hz}$, =CHN), 5.24(1H, d, $J=12\text{Hz}$, COCH), 3.28(2H, q, $J=6.2\text{Hz}$, CH_2), 3.55—2.95(1H, m, CH), 2.20—0.85(10H, m, CH_2), 1.20(3H, t, $J=6.2\text{Hz}$, CH_3) ppm。 δ_{F} : 66.5(2F, t, $J=12.1\text{Hz}$, CF_2Cl), 118.5(6F, m, 4-F, 5-F, 7-F), 120.9(2F, m, 6-F) ppm。 m/z : 467(11.50%), 466(13.69), 465(M^+ , 32.54), 230(14.94), 181(11.9), 180(100), 152(23.70), 98(29.32), 85(4.93)。

2-(ω -氯-十四氟- n -辛酰基)乙烯基乙基环己基胺(2i) m. p. $73-75^\circ\text{C}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClF}_{14}\text{NO}$ (计算值: C, 38.23; H, 3.19; N, 2.48; Cl, 6.28; F, 47.08。实测值: C, 37.71; H, 2.89; N, 2.52; Cl, 6.15; F, 47.24)。 ν_{\max} : 1660(s, C=O), 1570(vs, C=O), 1100—1300(vs, C—F) cm^{-1} 。 δ_{H} : 7.86(1H, d, $J=11.3\text{Hz}$, =CHN), 5.22(1H, d, $J=11.3\text{Hz}$, COCH), 3.26(2H, q, $J=6.5\text{Hz}$, CH_2), 3.63—2.90(1H, m, CH), 2.16—0.63(10H, m, CH_2), 1.17(3H, t, $J=6.5\text{Hz}$, CH_3) ppm。 δ_{F} : 66.6(2F, t, $J=11.2\text{Hz}$, CF_2Cl), 118(4F, m, 4-F, 9-F), 119.3(4F, m, 5-F, 8-F), 120.1(4F, m, 6-F, 7-F) ppm。 m/z : 567(9.85%), 566(13.04), 565(M^+ , 33.61), 530(3.68), 484(33.73), 230(13.70), 181(11.59), 180(100),

152(20.20), 98(18.00), 85(5.01).

N-甲基-4^a,8-2-(ω -氟-十氟-*n*-己酰基)哌啶(2j) b. p. 68—70°C/0.2 mmHg, C₁₂H₁₀NOF₁₀O(计算值: C, 35, 21; H, 2.44; Cl, 8.68; F, 46.68; N, 3.42. 实测值: C, 35.21; H, 2.50; Cl, 8.64; F, 46.45; N, 3.40). ν_{\max} : 1575(vs, C=C—O), 1100—1300(vs, C—F)cm⁻¹. δ_H : 7.43(1H, s, =CHN), 3.16(2H, t, $J=5.6$ Hz, NOCH₂), 3.10(3H, s, CH₃), 2.26(2H, t, $J=5.6$ Hz, =OCH₂), 2.07—1.55(2H, m, CH₂)ppm. δ_F : 66.5(2F, t, $J=12$ Hz, CF₂Cl), 108.8(2F, t, $J=11.5$ Hz, CF₂CO), 118.6(4F, m, 3'-F, 5'-F), 119.7(2F, m, 4'-F)ppm. m/z . 411(8.66%), 410(6.81), 409(M⁺, 25.48), 374(14.16), 125(8.01), 124(100), 85(1.47), 42(11.07).

N-甲基-4^a,8-2-(ω -氟-十四氟-*n*-辛酰基)哌啶(2k) b. p. 77—79°C/0.2 mmHg, C₁₄H₁₀NOF₁₄O(计算值: C, 33.01; H, 1.96; Cl, 6.97; F, 52.26; N, 2.75. 实测值: C, 33.26; H, 1.80; Cl, 6.61; F, 52.18; N, 2.69). ν_{\max} : 1580(vs, C=C—O), 1100—1300(vs, C—F)cm⁻¹. δ_H : 7.43(1H, s, =CHN), 3.16(2H, t, $J=5.6$ Hz, NOCH₂), 3.10(3H, s, CH₃), 2.29(2H, t, $J=5.6$ Hz, =OCH₂), 2.10—1.53(2H, m, CH₂)ppm. δ_F : 66.3(2F, t, $J=11$ Hz, CF₂Cl), 108.3(2F, t, $J=11.2$ Hz, CF₂CO), 118.2(2F, m, 7'-F), 118.8(4F, m, 3'-F, 6'-F), 119.3(4F, m, 4'-F, 5'-F)ppm. m/z . 511(4.58%), 510(8.17), 509(M⁺, 14.09), 490(2.35), 474(7.06), 124(100), 85(2.23), 42(11.67).

化合物 2a、2b、2c、2d、2f、2g 的分析数据见文献[3].

参 考 文 献

- [1] 黄耀曾, 周其林, 李基森, 有机化学, 1985, 332.
- [2] Huang, Y.-Z.; Zhou, Q.-L., *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2397.
- [3] Huang, Y.-Z.; Zhou, Q.-L., *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 3552.
- [4] Schunn, R. A., *Inorg. Syn.*, 1972, 13, 124.

Studies on the Ni Catalyzed Reaction of Polyfluoroalkyl Bromides with Tertiary Amines

Zhou Qi-Lin Huang Yao-Zeng(Y. Z. Huang)*

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract

Reaction of polyfluoroalkyl bromides with tertiary amines catalyzed by zero-valent nickel complex has been studied. The reaction occurred readily under mild conditions, giving enamines which on hydrolysis afforded polyfluoroalkyl aldehydes or enamminones.